

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-066229
(43)Date of publication of application : 04.03.2004

(51)Int.Cl. B01D 53/64
B01D 53/86
B01J 27/06

(21)Application number : 2003- (71)Applicant : BAYER AG
199815

(22)Date of filing : 22.07.2003 (72)Inventor : VOSTEEN
BERNHARD
BEYER JOACHIM
BONKHOFER
THEODOR-
GERHARD
FLETH OLAF
WIELAND ANDREA
POHONTSCH
ANDREAS
KANEFKE RICO
STANDAU EWA
MUELLER KLAUS
NOLLE MICHAEL
KOESEK HEINZ

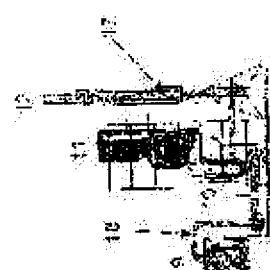
(30)Priority
Priority 2002 10233173 Priority 22.07.2002 Priority DE
number : date : country :

(54) METHOD OF REMOVING MERCURY FROM FLUE GAS OF HIGH
TEMPERATURE EQUIPMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a
method of removing mercury from the flue
gas of a high temperature equipment.

SOLUTION: When a bromine and/or a



bromine compound and/or various kinds of bromine compounds are supplied to a multi-stage heating furnace and/or a flue gas of equipment part on the downstream side from the heating furnace, the first contact temperature of the bromine compound with the flue gas is at least 500° C, preferably 800° C, and the burning is performed by adding or not adding sulfur and/or a sulfur compound and/or a mixture of a various kind of the sulfur compounds in the presence of the sulfer compound, specially sulfur dioxide. And in order to remove a mercury from the flue gas, the flue gas is cleaned up in multi-stages by wet-type scrubber and/or a dry-type clean up. When a Hg concentration is low or the Hg concentration is rather high or even the Hg concentration is extremely high, the method is widely applicable and is performed and operated at a low cost.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-66229

(P2004-66229A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.⁷
B01D 53/64
B01D 53/86
B01J 27/06

F I

B01D 53/34 136A
B01J 27/06 ZABA
B01D 53/36 C

テーマコード(参考)

4D002
4D048
4G069

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-199815(P2003-199815)
(22) 出願日 平成15年7月22日(2003.7.22)
(31) 優先権主張番号 10233173.1
(32) 優先日 平成14年7月22日(2002.7.22)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 591063187
バイエル アクチエンゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン(番地なし)
D-51368 Leverkusen,
Germany
(74) 代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人 100094798
弁理士 山崎 利臣
(74) 代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
(74) 代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高温装置の煙道ガスから水銀を除去する方法

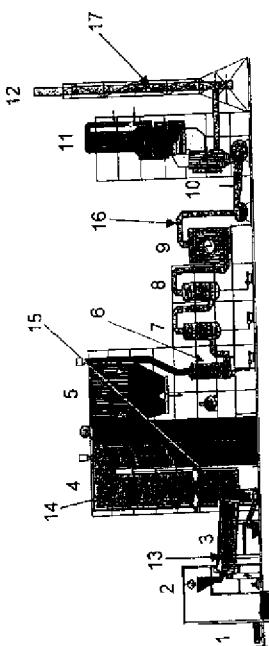
(57) 【要約】

【課題】高温装置の煙道ガスから水銀を除去する方法を提供する。

【解決手段】臭素および/または臭素化合物および/または種々の臭素化合物の混合物を場合により多段の加熱炉および/または加熱炉の下流の装置部分の煙道ガスへ供給し、その際、臭素化合物と煙道ガスとが最初に接触する間の温度は少なくとも500°C、有利には少なくとも800°Cであり、硫黄化合物、特に二酸化硫黄の存在下に、硫黄および/または硫黄化合物および/または種々の硫黄化合物の混合物を添加して、または添加しないで燃焼を行い、かつ煙道ガスから水銀を除去するために煙道ガスに場合により多段のクリーンアップを行い、該クリーンアップは湿式スクラバーおよび/または乾式クリーンアップからなる。

【効果】Hg濃度が低い場合、Hg濃度が比較的高い場合あるいはHg濃度が極めて高い場合でも、幅広いく適用可能であり安価に実行および操作することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高温装置、特に発電所および廃棄物焼却設備の煙道ガスから水銀を除去する方法において、

— 噴素および／または臭素化合物および／または種々の臭素化合物の混合物を場合により多段の加熱炉および／または加熱炉の下流の装置部分の煙道ガスへ供給し、その際、臭素化合物と煙道ガスとが最初に接触する間の温度は少なくとも 500°C、有利には少なくとも 800°C であり。

— 硫黄化合物、特に二酸化硫黄の存在下に、硫黄および／または硫黄化合物および／または種々の硫黄化合物の混合物を添加して、または添加しないで燃焼を行い、

— かつ次いで煙道ガスから水銀を除去するために煙道ガスに場合により多段のクリーンアップを行い。その際、該クリーンアップは湿式スクラバーおよび／または乾式クリーンアップからなる

ことを特徴とする、高温装置の煙道ガスから水銀を除去する方法。

【請求項 2】

臭素化合物が臭化水素および／またはアルカリ金属臭化物、特に臭化ナトリウムの水溶液、および／またはアルカリ金属臭化物の水溶液である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

臭素化合物および／または臭素化合物の混合物が液体および／または固体の高臭素廃棄物である、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

臭素および／または臭素化合物および／または臭素化合物の混合物を燃焼空気および／または場合により再循環される副流、特に再循環される煙道ガスおよび再循環されるライアッシュに添加する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

臭素対水銀の質量比が 10² ~ 10⁴ の範囲である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

さらに塩素および／または塩素化合物および／または種々の塩素化合物の混合物および／またはヨウ素および／またはヨウ素化合物および／または種々のヨウ素化合物の混合物の存在下で燃焼を実施する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

煙道ガス放出制御システムが、少なくとも 1 つの強酸性洗浄段階および／または少なくとも 1 つの弱酸性および／またはアルカリ性洗浄段階を有する多段の湿式煙道ガススクラバーからなる、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

煙道ガス放出制御システムが少なくとも 1 つの乾式または半乾式吸収に基づいた放出制御段階からなり、その際、特に静電式もしくはフィルター式塵分離器を使用する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

任意で存在する塵分離器からの水銀により負荷されたライアッシュを第二の熱処理に供給して水銀負荷を低減し、その際、特に少なくとも 200°C の温度に加熱された回転ドラム中で実施する、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

煙道ガスの水銀含有率、特に金属水銀の含有率を、煙道ガス放出制御システムの下流で連続的に測定し、かつ測定された水銀含有率に基づいて、供給される臭素および／または供給される臭素化合物および任意で供給される硫黄および／または硫黄化合物の量を制御する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高温装置、特に発電所および廃棄物焼却設備の煙道ガスから水銀を除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

水銀、特に有機結合した水銀は直接または食物連鎖によって間接的にもヒトによって吸収され、その高い毒性に基づいて、たとえば焼却施設および発電所からの、法的に許容可能な水銀の放出に関しては厳格な限界値が存在する。一般にクリーンガスの水銀濃度（現在ドイツにおいて許容可能な、廃棄物焼却施設からの水銀の放出の30分平均値は $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ S. T. P. 乾量基準（S. T. P. b.d）である）はすでに低いにもかかわらず、たとえば大きな発電所からの高い体積流量に基づいた水銀による負荷は著しく、従って現在許容されている限界値をさらに低下させることができると想定される。

10

【0003】

発電所、廃棄物焼却設備などからの水銀放出を低減するための多種の方法が文献から公知である。これらの方針の中からどれが特定の適用のために適切であるかは燃焼すべき材料の導入される負荷および塩素含有率に基づく。塩素含有率が高い場合、煙道ガス中の水銀イオンの比率は高い。水銀イオンはスクラバー中で十分に除去することができる。準水不溶性の金属水銀は、煙道ガス洗浄システムの上流のボイラー出口ガス中または脱塵したボイラーガス中で、たとえば酸化剤、たとえば過酸化物、オゾンまたは次亜塩素酸ナトリウムの添加により水銀イオンへと変換し、かつ次いでたとえばスクラバー中で煙道ガス洗浄システム中で除去することができる。水銀を除去するためのさらなる方法は次のものである：反応体、たとえば四亜硫酸ナトリウムを添加して煙道ガス放出制御システムの上流の汚れたボイラーガス中または部分的に洗浄されたクリーンガス中で硫黄により水銀を結合する；酸性スクラバー中でpHまたはpC1を低減することにより、または弱酸性もしくは弱アルカリ性のスクラバー中で1、3、5-トリアジン-2、4、6-トリチオール（トリメルカブト-8-トリアジン、TMT）で処理することにより水銀イオンのスクラビングを改善する；水銀イオンおよび金属水銀を粉末状の吸着剤または噴霧懸濁液の添加により吸着することにより除去する。

20

【0004】

低減のための従来の方法は十分に効果的ではなく、かつ場合により高い付加的なその資本経費および付加的な操作手段の消費に基づいて比較的高価である。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の課題は、高温プロセスの煙道ガスから水銀を除去する、特に水銀（ μg ）を実質的に完全に除去するための方法を提供することである。この方法は実質的に一定して低いHg濃度の場合、たとえば石炭燃焼発電所の場合でも、あるいはまた比較的高いHg濃度の場合、たとえば下水スラッジ焼却所の場合でも、あるいはたとえば家庭ごみもしくは危険性廃棄物の焼却施設における極めて高いHg濃度の場合にも、幅広く可能な適用を見出すべきである。さらにこの方法は高温装置の高価な再装備を必要とせず、かつ付加的な運転手段の必要量が最小であるので、該方法は安価に実行および運転することができる。

40

【0006】

本発明は高温装置、特に発電所および廃棄物焼却設備からの煙道ガスから水銀を除去する方法に関し、この場合、臭素および/または臭素化合物および/または種々の臭素化合物の混合物を場合により多段の加熱炉および/または加熱炉の下流の装置部分の煙道ガスに供給し、臭素化合物と煙道ガスとの接触の際の温度は少なくとも 500°C 、有利には少なくとも 800°C であり、燃焼は硫黄化合物、特に二酸化硫黄の存在下に、硫黄および/または硫化物および/または種々の硫化物の混合物を添加して、もしくは添加しないで行い、かつ次いで煙道ガスを場合により多段でクリーンアップして煙道ガスから水銀を除去し、その際、該クリーンアップは湿式スクラバおよび/または乾式クリーンアップ

50

からなる。

【0007】

燃焼または類似の高温プロセスの下流での煙道ガス放出制御システムにおける煙道ガスからの水銀の除去は、煙道ガス放出制御システムへの導入に先立つてどのような種類の水銀が存在するかに大きく依存する。水銀イオンの割合ができる限り高いほど有利である。というのも、水銀イオンは水易溶性である。つまり洗い出すことができ、かつ種々の吸着体により吸着することができるからである。加熱炉への臭素または臭素化合物の添加は高温プロセスなどの与えられた条件下で、硫黄化合物の存在下、特に二酸化硫黄の存在下で実質的にはほぼ完全な水銀の酸化をもたらし、ひいては煙道ガスからの水銀の実質的な除去を可能にする。

【0008】

本発明の範囲での高温装置は、特に廃棄物焼却設備、たとえば家庭ごみ、危険性廃棄物および下水スラッジ焼却設備および発電所、たとえば瀝青炭燃焼もしくは亜炭燃焼発電所、および高温プロセスのためのその他のプラント、たとえばセメント焼成、および廃棄物と共に焼成（co-fired）される高温装置または組み合わされた（多段の）高温装置。たとえば発電所または上流の廃棄物熱分解もしくは廃棄物ガス化を有するセメントロータリーキルンを意味するものと考える。高温装置の寸法は本発明による方法にとって重要ではない。有利な方法はまさに、これが可変的なオーダーの規模の種々の高温装置および高温プロセスに適用可能であるために有利なのである。これはたとえば下水スラッジ焼却設備のためにわずか $1.5 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ S.T.P. db/h}$ 、またはたとえば危険性廃棄物焼却設備のために $50 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ S.T.P. db/h}$ 、またはたとえば家庭ごみ焼却所における $150 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ S.T.P. db/h}$ 、およびまたたとえば $2 \sim 3 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ S.T.P. db/h}$ を有する大きな発電所の煙道ガス体積流量を有するプラントを含む。

【0009】

本発明による方法にとって、供給される臭素がどのような形で存在しているかは重要ではない。遊離もしくは有機結合もしくは無機結合の臭素を使用することが可能である。臭素または臭素化合物は個別的に、または混合物として供給することができる。特に有利には臭化水素もしくはアルカリ金属臭化物、特に臭化ナトリウムの水溶液、またはアルカリ金属臭化物の水溶液を使用する。この実施態様は本方法を特に経済的に興味深いものにする。というのも、付加的な運転手段のためのコストを低く抑えることができるからである。さらに、臭素化合物または種々の臭素化合物の混合物が、臭素を多く含んだ廃棄物、たとえば燃焼すべき材料の成分であるか、もしくは燃焼すべき材料に添加される低ハロゲン化もしくは高ハロゲン化された液状の廃棄物、たとえば危険性廃棄物からなる実施態様は有利である。

【0010】

本発明による方法は硫黄化合物の存在下に行われる。本発明による方法により臭素化合物を添加することにより、二酸化硫黄の存在下で水銀と臭素との間で気相反応が生じる。燃焼プロセスおよび本発明の範囲で通常のその他の高温プロセスの下で一般に二酸化硫黄が形成され、一般に硫黄化合物の十分な供給が本発明による方法のために存在する。本発明の範囲で十分な供給とは、加熱炉への臭素化合物の添加と共に、煙道ガス排出制御システムの上流の煙道ガス中の二酸化硫黄の含有率はゼロよりも著しく大きい場合に存在する。しかし燃焼プロセスにおいて二酸化硫黄が形成されない場合、または十分な二酸化硫黄が形成されない場合、硫黄化合物をプロセスに供給しなくてはならない。これは遊離もしくは結合した硫黄の形、たとえば硫黄の顆粒、廃棄物硫酸もしくはその他の高硫黄廃棄物であってもよい。さらに特に煙道ガス中の遊離のハロゲンの過剰な含有率を低減するために、たとえば存在する水銀を酸化するために必要とされるよりも多くの臭素化合物を供給した場合には、硫黄化合物もまた添加することができる。硫黄化合物は、本出願の優先日の時点ではまだ刊行されていなかった特許出願 DE 1 0 1 3 1 4 6 4 号に記載されている、廃棄物焼却設備における高ハロゲン化廃棄物の低腐食および低放出の共燃焼（co-com-

burner) のための方法に従って添加することができる。この方法によれば第一および／または第二の燃焼室中で、硫黄もしくは相応する硫黄源を制御しながら添加する。硫黄の量は実質的にボイラー煙道ガス中の廃棄物と共に導入される瞬間的な全ハロゲン負荷に対する比率で制御される。添加された硫黄は燃焼室中で燃焼して二酸化硫黄を形成し、該二酸化硫黄はボイラー内でボイラー煙道ガス中で中間的に形成される遊離ハロゲンの実質的な抑制ひいてはその後のアルカリ性スクラバー中での安定したハロゲンの組み込みにつながる。硫黄の添加はボイラー入口の煙道ガス中に存在する二酸化硫黄の含有率またはボイラー出口、つまり湿式煙道ガス放出制御の上流の汚れたボイラーガス中の二酸化硫黄の残留含有率が、定常状態の運転条件において簡単な一次制御回路を介して維持することができるよう制御されている。

10

【0011】

特に臭化ナトリウムを加熱炉に添加する場合、高温領域における臭化ナトリウムの硫酸化に基づく二酸化硫黄の消費の増大が観察される。

【0012】

他方、煙道ガス中の硫黄化合物、特に二酸化硫黄の比較的高い含有率は本発明による方法にとって不利ではない。二酸化硫黄の高い含有率はたとえば、通常硫黄を0.5～1質量含有する瀝青炭の燃焼において、または中間的に（上記を参照のこと）形成される遊離ハロゲンを抑制するために添加される硫黄化合物の制御された添加の際に生じうる。高温プロセスの与えられた条件下で、過剰の二酸化硫黄の存在下に水銀の酸化も行われ、これは本発明による方法によれば1種以上の臭素化合物の添加により達成される。この場合に本発明による方法の特別な利点が存在する。というのも、臭素化合物の添加による水銀の酸化は、塩素化合物の添加による酸化とは異なって、実質的に過剰の二酸化硫黄に対して不感受性であることが判明しているからである。

20

【0013】

本発明によれば加熱炉および／または加熱炉の下流の装置部分の煙道ガスに臭素化合物および場合により硫黄化合物を添加し、その際、臭素化合物と煙道ガスとの接触の間の温度は少なくとも500℃、有利には少なくとも800℃である。臭素化合物、たとえば臭化ナトリウムは、固体の形、たとえば塩として、または液体の形で、たとえば水溶液として、燃焼すべき廃棄物混合物、石炭などに加熱炉の上流で添加することができる。添加はたとえば一緒に焼却される廃棄物材料の熱分解のために役立つ加熱炉の上流の装置部分、たとえば熱分解ドラムに、または石炭ミル（coal mill）に行うこともできる。該化合物を燃焼プロセスの間に供給することもできる。加熱炉が複数の段階、たとえば一次および二次加熱炉からなっている場合、臭素化合物は同様に固体として、もしくは液体の形で燃焼室の一方もしくは両方に、たとえばロータリーキルンおよび／または後燃焼室に導入することができる。有利には該化合物の水溶液を燃焼室の一方に噴霧する。さらにはこれは、煙道ガス温度が著しく高い、つまり少なくとも500℃、特に少なくとも800℃である場合には、燃焼の後に、たとえば廃棄物加熱ボイラーの下流に添加することができる。その他の高温プロセス、たとえばセメント焼成では、たとえばセメント粗粉碎プレーヤーの下流のセメントロータリーキルンおよび／または燃焼脱酸段階の高温の加熱炉頭部に臭素化合物を供給する。

30

【0014】

本発明による方法のさらなる実施態様では、臭素化合物、たとえば臭化水素または臭化ナトリウムの水溶液を燃焼空気および／または場合により再循環される副流、特に再循環される煙道ガス、再循環されるアッシュおよび再循環されるフライアッシュに供給することも可能である。

40

【0015】

臭素化合物の添加により水銀の酸化ができる限り完全に、特に100%達成するために、臭素化合物を有利には 10^{-2} ～ 10^{-4} の範囲の臭素対水銀の質量比で添加する。臭素化合物を大過剰で添加する場合、これは本発明による方法に不利な影響を及ぼさない。しかし特にコストの理由から過剰量が多すぎることは避けなくてはならない。場合により中間的に

50

形成される遊離のハロゲン、たとえば遊離の臭素を、硫黄化合物（上記を参照のこと）の添加により抑制するか、または安定した状態で組み込まなくてはならない。というのは臭素の放出は一般に限界値が法的に設定されているからである。

【0016】

水銀は原則として塩素化合物またはヨウ素化合物により酸化することもできる。しかし臭素化合物が与えられた高温プロセスの条件下、たとえば温度および特にまた高い二酸化硫黄含有率（上記を参照のこと）で、塩素化合物よりも効率的に水銀を酸化することが判明した。ヨウ素化合物は臭素化合物と比較してより効率的に水銀を酸化する。しかし経済的な観点から臭素化合物を本発明による方法では有利に使用する。塩素化合物またはヨウ素化合物は廃棄物、たとえば危険性廃棄物中に存在している可能性があり、従って水銀の酸化に貢献する。有利な実施態様では、本発明による方法は、臭素化合物に加えて、塩素および／またはヨウ素および／または塩素化合物および／またはヨウ素化合物および／またはこれらの化合物の混合物の存在下で進行する。塩素化合物および／またはヨウ素化合物は、たとえば高塩素もしくは高ヨウ素廃棄物の形で、添加される臭素化合物のための補充もしくは部分的な代替物質として供給することができる。
10

【0017】

本発明による方法によれば、臭素化合物の添加による燃焼または類似の高温プロセスの後に、煙道ガスのクリーンアップを行い、その結果として酸化された水銀をできる限り十分に煙道ガスから除去する。種々の煙道ガスクリーンアップ法が従来技術から、特に水銀イオンを除去するための方法が公知である。これらは湿式スクラビングもしくは乾式クリーンアップまたはこれらの2つの方法の組合せに基づいており、かつ多段であってもよい。湿式洗浄はたとえば酸性洗浄からなり、これはたとえば循環される洗浄水で噴霧したクエンチ、加圧ノズルスクラバーまたは回転噴霧スクラバー（rotary atomizer scrubber）または充填床スクラバー中で実施される。洗浄はまた、塩化水素負荷率が低いが、しかし二酸化硫黄の負荷率が高い場合には、場合により弱酸性もしくはアルカリ性の条件のみの下でも実施することができる。
20

【0018】

有利な実施態様では煙道ガス放出制御システムは、少なくとも1つの強酸性（pH 1以下）および／または少なくとも1つの弱酸性および／または少なくとも1つのアルカリ性洗浄段階を有する多段の湿式煙道ガス洗浄からなる。
30

【0019】

煙道ガス放出制御システムはイオンの水銀化合物の吸着に基づいた乾式放出制御システムからなっていてもよい。このようなクリーンアップはたとえば石灰乳状液／炭素－懸濁液と衝突させる噴霧乾燥器中の半乾式脱硫により、または固定床吸着剤、たとえば造粒した活性炭またはオープンコークス（oven coke）またはこのような吸着剤と顆粒状の石灰との混合物に基づいた固定床吸着剤を使用して、または空気式吸着剤、たとえば静電集塵機（ESP）を使用して、または噴霧された微粉状の消石灰／活性炭または消石灰／亜炭コークス混合物により含浸した布フィルターを使用して実施することができる。ゼオライトもまた水銀化合物を除去するために適切である。乾式煙道ガス放出制御に関して、本発明のさらなる利点を示す。本方法の使用は、特に湿式煙道ガス放出制御システムを有しておらず、水銀吸着段階を有する乾式放出制御システムのみを有する高温装置のために興味深いものである。臭化水銀HgBr₂は、塩化水銀HgCl₂よりも強力に乾燥した吸着体に吸着する。たとえば水銀吸着はESPのフライアッシュ上で増強される。
40

【0020】

従って有利な実施態様では煙道ガス放出制御システムは少なくとも1つの乾式もしくは半乾式の、特に静電もしくはフィルター集塵分離器を使用した吸着に基づいた放出制御段階を含む。

【0021】

さらに存在する塵分離器からの水銀により負荷されたフライアッシュは特に少なくとも200℃の温度に加熱された回転ドラム中で第二の、有利には熱的処理に供給されて水銀
50

負荷を低減する。

【0022】

有利には本発明による方法では煙道ガスの水銀含有率、特に金属水銀の含有率を煙道ガス放出制御システムの下流で連続的に測定し、かつ測定された水銀含有率に基づいて、供給される臭素および／または臭素化合物および／または臭素化合物の混合物および場合により硫黄および／または硫黄物質および／または硫黄物質の混合物の量を制御する。煙道ガス中での金属水銀の比較的高い含有率は、水銀の酸化が不完全に進行しており、従って水銀が煙道ガス放出制御システム中で不完全に除去されているという事実の指標である。このような場合、水銀をできる限り完全に酸化するために、さらに多くの臭素化合物を供給しなくてはならない。さらに煙道ガス放出制御システムの下流の水銀イオンの含有率を測定することができ、かつ煙道ガス放出制御システム中の水銀イオンの除去の度合いはここから決定することができる。金属水銀の含有率および場合によりボイラー出口ガスの全水銀を、たとえば適切なガス処理の後に吸収差測光計 (d i f f e r e n t i a l a b s o r p t i o n p h o t o m e t e r) を使用して測定することができる。金属水銀および場合により湿式および／または乾式煙道ガス放出制御システムの下流のクリーンガス中の全水銀の連続的な測定は有利には、存在する S C R 脱窒プラントの下流の前で実施する (S C R : s e l e c t i v e c a t a l y t i c r e d u c t i o n)。というもの、金属酸化物の富化された固定床触媒は著量の金属水銀を吸着するからである。

10

【0023】

【実施例】

20

以下では添付の図面を参照しながら実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。図面において、

図1は、特殊な廃棄物焼却施設の線図を示し、

図2は、湿式スクラバーの下流の、洗浄されたボイラー煙道ガス中、つまりクリーンガス中の金属水銀 ($H g_{m.e.t}$) の含有率を $\mu g / m^3 S, T, P, db$ で (曲線21、左側のy軸) 、およびボイラー煙道ガス中の全臭素 ($B r_{t.o.t}$) の含有率を $m g / m^3 S, T, P, db$ で (曲線22、右側のy軸) 時間の関数としてプロットした図表を示し、

図3は、湿式スクラバーの上流のボイラー煙道ガス中、つまり汚れたボイラーガス中の全水銀 ($H g_{t.o.t}$) の含有率を $\mu g / m^3 S, T, P, db$ で (曲線31、左側のy軸) 、および湿式スクラバーの下流のクリーンガス中の金属水銀 ($H g_{m.e.t}$) の含有率を $\mu g / m^3 S, T, P, db$ で (曲線32、右側のy軸) 時間の関数としてプロットした図表を示し、

30

図4は、湿式スクラバーの上流のボイラー煙道ガス中、つまり汚れたボイラーガス中の全臭素 ($B r_{t.o.t}$) の含有率を $m g / m^3 S, T, P, db$ で (曲線41、左側のy軸) 、および湿式スクラバーの下流のクリーンガス中の金属水銀 ($H g_{m.e.t}$) の含有率を $\mu g / m^3 S, T, P, db$ で (曲線42、右側のy軸) 時間の関数としてプロットした図表を示し、

図5は、ボイラー煙道ガス中の臭素対水銀の質量比 (曲線51、左側のy軸) および多段の湿式スクラバー中で達成された水銀除去率の合計を % で (曲線52、右側のy軸) 時間の関数としてプロットした図表を示し、

40

図6は、汚れたボイラーガス中の金属水銀と水銀イオンとの合計に対する金属水銀の質量比 ($H g_{m.e.t} / H g_{i.o.t}$) 、つまり $H g_{m.e.t}$ 種の割合を質量 % で、汚れたボイラーガス中の臭素含有率の合計 (曲線61) および臭素含有率の合計 (曲線62) の関数として $m g / m^3 S, T, P, db$ でプロットした図表を示し、

図7は、静電集塵機の下流の脱塵した汚れたガス中の全水銀含有率 ($H g_{t.o.t}$) (曲線71、左側のy軸) および静電集塵機の下流の金属水銀 ($H g_{m.e.t}$) の含有率 (曲線72、左側のy軸) および水銀の添加により生じるボイラー煙道ガス中の全水銀含有率 ($H g_{t.o.t}$) における増大 (曲線73、右側のy軸) を時間の関数としてプロットした図表を示し、

図8は、金属水銀および水銀イオンの合計 ($H g_{t.o.t}$) に対する金属水銀 ($H g_{m.e.t}$) 50

) の質量比、つまり静電集塵機の下流の汚れたボイラーガス中の $Hg_{m,t}$ 種の比率 ($Hg_{m,t} / Hg_{t,1}$) を質量%で(曲線 8-2)、およびボイラー煙道ガス中の全水銀含有率 ($Brg_{t,1}$) を $\mu g/m^3 S, T, P, db$ で(曲線 8-1) 時間の関数としてプロットした図表を示す。

図 9 は、2つのスラグータップ燃焼ボイラー (slag-tap fired boiler) を有する工業用発電所の線図を示す。

【0024】

図 1 の線図に相応するバイエル社 (Leverkusen) の特殊な危険性物質焼却装置中で例 1 ~ 4 を実施した。一次燃焼室としてのロータリーキルン 3 は、クレーングラブ 2 を用いてパンカー 1 からの固体廃棄物、液体廃棄物タンクからの液体廃棄物およびドラムフィーダーによる廃棄物ドラムを使用して燃焼した。後燃焼室 4 は二次燃焼室であり、これも液体廃棄物を使用して燃焼した。煙道ガスを廢熱ボイラー 5 により冷却し、次いで汚れたボイラーガスと呼ばれているものを湿式煙道ガス放出制御システム(多段スクラバー)に供給し、これはクエンチ 6、酸性回転噴霧器スクラバー 7、アルカリ性回転噴霧器スクラバー 8 および流れの部分的な凝縮に関与する静電ガスクリーンアップシステム 9 を含む。吸い込みファン 10 により洗浄される汚れたガス、いわゆるクリーンガスは、触媒脱窒プラント 11 (アンモニアを用いたクリーンガスの選択的触媒脱窒) の下流を通過し、かつスタック 12 を介してここから放出される。ESP / 部分凝縮の下流の洗浄されたクリーンガス中の金属水銀含有率 ($Hg_{m,t}$) および場合により全水銀含有率 ($Hg_{t,1}$) を、適切な処理後に測定点 16において吸収差測光計を用いて連続的に測定した。排出されるクリーンガス中の全水銀含有率 ($Hg_{t,1}$) を測定点 17において、つまり 22 m のスタック高さにおいて、次の吸収差測光器を使用して周期的に加熱される金箔上でアマルガム化することにより半連続的に測定した。

【0025】

例 5 はバイエル社 (Uerdingen) の石炭燃焼発電所における本発明による方法の使用を記載する。これは実質的に乾式静電集塵機 (ESP)、煙道ガスを脱硫するための、石灰をベースとする弱酸性の湿式スクラバーおよび SCR 脱窒プラント (selective catalytic reduction) からなる発電所の一般的な煙道ガス放出制御システムとスラグータップ燃焼ボイラー (slag-tap fired boiler) とからなる。

【0026】

例 1:

116 分間にわたりプラスチックカプセル中の金属水銀の一連の試料(合計 3400 g、第 1 表を参照のこと)を検査ハッチ 15 を介して二次燃焼室(後燃焼室 4)に供給した。供給は約 5 ~ 10 分の間隔で水銀の量を増加しながら実施した。導入された水銀は約 2 ~ 4 分以内に酸化した; 従ってボイラー煙道ガス中、体積流量約 $4.5 \cdot 10^3 m^3 S, T, P, db/h$ で生じる瞬間ピーク水銀濃度を推定することができる。この推定は試験の終了時の $130 \cdot 10^3 \mu g/m^3 S, T, P, db$ のピーク水銀濃度を示す。

【0027】

【表 1】

10

20

20

30

40

第1表：Hg試料の添加

時間	Hg量 [g]	時間	Hg量 [g]
9:24	5	10:32	180
9:32	10	10:37	200
9:38	15	10:43	220
9:49	20	10:48	240
9:54	40	10:53	260
9:59	60	10:58	280
10:04	80	11:03	300
10:09	100	11:08	310
10:15	120	11:13	320
10:20	140	11:20	340
10:26	160		
試験時間[分]		Hg合計量 [g]	
116		3400	

【0028】

試験期間中、 $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ S}, \text{T}, \text{P}, \text{d b/b}$ のポイラー煙道ガス中の高濃度に臭素化された液状廃棄物（ロータリーキルンヘッドへの添加）の共一燃焼により、図2の曲線22（右側のy軸）により示されているように、約 $4 \cdot 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \text{ S}, \text{T}, \text{P}, \text{d b}$ の臭素含有率を維持した（高濃度に臭素化された液状廃棄物の送入量および臭素含有率に基づいて決定）。クエンチの上流の汚れたポイラーガス中の残留 SO_2 をここではロータリーキルン頭部に硫黄の顆粒を添加することにより $5 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ mg/N m}^3 \text{ S}, \text{T}, \text{P}, \text{d b}$ までと通常以上に高く設定した（クエンチの上流の汚れたポイラーガス中の直接 SO_2 測定）。このことにより本発明による方法のために十分な二酸化硫黄の供給が得られることが保証される。燃焼のための残りの材料は固体廃棄物と低塩素化溶剤からなっていた。水銀の添加前、添加の間および添加の後に、測定点16で、つまり煙道ガス放出制御システムの下流で、煙道ガス中の水銀含有率を測定した。図2の曲線21（左側のy軸）が示しているように、著量の水銀を添加したにも関わらず、スクラバーを通過する金属水銀の含有率は実質的に増加しない。

【0029】

さらに、第2表には11:30、つまり最後の水銀試料の添加の直後、従って水銀濃度が最も高い時点における水銀の瞬間排出量が記載されており、該水銀は湿式ガス放出制御システムの流出洗浄水と共に排出されたものである。広範囲にわたる廃水側の測定により、全水銀投入量の約99.93%が水銀イオンとして強酸性のクエンチ（pH1以下）の廃水と共に、および約0.066%がアルカリ性回転噴霧スクラバーの廃水（pH約7.5）と共に排出されることが証明される。全水銀投入量の洗浄されなかった0.004%にすぎない少量の残留物を金属水銀として洗浄されたクリーンガスと共に排出した。実質的に洗浄したクリーンガス中で Hg_{ion} は検出することができなかった（ $\text{Hg}_{\text{ion}} = \text{ゼロ}$ 、つまり水銀イオンの完全な洗浄、ひいては $\text{Hg}_{\text{ion}} = \text{Hg}_{\text{metal}}$ ）。

【0030】

【表2】

10

20

30

40

第2表：11:30における瞬間水銀排出量[g/h]

クエンチ（酸性回転噴霧スクラバーを含む）	1931
(酸性回転噴霧スクラバー、その流出液をクエンチに再循環させる)	(468)
アルカリ性回転噴霧スクラバー	1.32
ESP/凝縮の下流の洗浄されたクリーンガス	0.069

10

【0031】

例2：

13:0分間にわたり後燃焼室ルーフ中のノズルを介してHgCl₂水溶液を連続的に二次燃焼室（後燃焼室4）に供給した。添加量をここで約5分の間隔で増大した。図3はほぼ10:45～13:00の間の時間におけるボイラー煙道ガス中で生じた水銀濃度における増大を示す。導入される水銀は直ちに金属水銀Hg_{m.e.}として後燃焼室に放出される。ボイラー煙道ガス中の全水銀濃度はこうして1.8・10³ μg/m³ S.T.P.d.b（曲線3.1および左側のy軸）の値まで増大した。ボイラー煙道ガス中のHg濃度は、操作的に測定した水銀添加量と煙道ガス体積流量から算出した。試験期間の間、高臭素化液体廃棄物（ロータリーキルン頭部のバーナーを介して添加）の共焼却により、約9・10³ mg/m³ S.T.P.d.bの臭素含有率が4.5・10³ mg³ S.T.P.d.b/h（決定は共焼却した高臭素化液体廃棄物の送入量および臭素含有率に基づく）のボイラー煙道ガス中で維持された。クエンチの上流の汚れたボイラーガス中の残留SO₂含有率はここで、ロータリーキルン頭部に硫黄顆粒を添加することにより約4・10³ mg/Nm³ S.T.P.d.b（クエンチの上流の汚れたボイラーガス中の直接SO₂測定）に設定した。

20

【0032】

ほぼ11:00から13:00の間の期間にESP/凝縮の下流の洗浄されたクリーンガス中で、1.0 μg/m³ S.T.P.d.bを下回る金属水銀の濃度が判明した。ここでは実質的にHg_{i.a.}も洗浄されたクリーンガス中で検出することはできなかった（Hg_{i.a.}=ゼロ、つまり水銀イオンの完全なスクラビングひいてはHg_{i.a.t.}=Hg_{m.e.t.}）。13:05の臭素添加の短い中断の間にHg_{m.e.t.}の濃度は約8.00 μg/m³ S.T.P.d.bに上昇したが、しかし臭素の添加をふたたび開始するとすぐに1.0 μg/m³ S.T.P.d.bを下回る、その低い出発地に戻った（曲線3.2および右側のy軸）。

30

【0033】

例3：

40

8:30から14:45の間の時間に、つまり675分間にわたって、後燃焼室屋根中のノズルを介して二次燃焼室（後燃焼室4）に連続的にHgCl₂の水溶液を供給した。しかし添加されるHg流量は今回は、約9.6・10³ μg/m³ S.T.P.d.bのボイラー煙道ガス中の水銀濃度に相応して一定に維持された。

【0034】

この試験期間中（図4および5を参照のこと）に、臭素を高臭素化された液体廃棄物としてロータリーキルン頭部のバーナーを介して添加したが、しかし添加した臭素の流量は段階的に低減し、このことによりボイラー煙道ガス中の臭素含有率を約9・10³から3・10³ mg/m³ S.T.P.d.bへと段階的に低減した（図4の曲線4.1および左側のy軸）。汚れたボイラーガス中の残留SO₂含有率は、硫黄顆粒の添加により誘発されて

50

、ふたたびこの試験期間中に約 $4 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ に極めて高く選択された。高臭素化液体廃棄物に加えて塩素化液体廃棄物もまた共焼却した。

【0035】

図4および5において見ることができるように、ESP纏繞の下流の洗浄されたクリーンガス中の金属水銀含有率は $2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ を著しく下回った（図4中の曲線4-2および右側のy軸）。ここでもまた実質的に $\text{Hg}_{t,0}$ は洗浄されたクリーンガス中で検出することができなかった ($\text{Hg}_{t,0} = \text{ゼロ}$ 、つまり、水銀イオンの完全な洗浄ひいては $\text{Hg}_{t,0} = \text{Hg}_{m,e}$ である)。相応して湿式スクラバー中の水銀の除去の程度は、臭素含有率が $3 \cdot 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ (曲線4-1および左側のy軸) であるか、または臭素/水銀の質量比が臭素 $500 \mu\text{g}$ /水銀 μg (図5の曲線5-1および左側のy軸) より大きい場合には 99.98% よりも著しく大きかった (図5の曲線5-2および右側のy軸)。約 13 : 30 に煙道ガス中の臭素含有率は $3 \cdot 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ に低下し、かつ臭素/水銀質量比は臭素約 $335 \mu\text{g}$ /水銀 μg に低下した。湿式スクラバーの下流の金属水銀の濃度はここで $20 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ (図4の曲線4-2および左側のy軸) に増大し、かつ Hg 削除率は 99.8% に低下した (図5の曲線5-2および左側のy軸)。さらに 14 : 30 の直後の塩素の添加における短い中断によりスクラバーの下流の金属水銀のピーク濃度は約 $117 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ (図4の曲線4-2および左側のy軸) となり、かつ約 93.4% への削除率のわずかな低下が生じた (図5の曲線5-1および右側のy軸)。ここでは臭素と比較して塩素の比較的小さい効果が示される。

【0036】

例4：

図6は上記の危険性廃棄物焼却施設のボイラー煙道ガス中の水銀の酸化に対する臭素と塩素との作用を比較する試験を記載している。この研究では $130 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ の $\text{HgC}_{1,t}$ の添加により設定された $\text{Hg}_{t,0}$ 含有率は、 $1 \cdot 35 \cdot 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ でのボイラー煙道ガス中の低塩素溶剤の共焼却により設定された塩素含有率 ($\text{C}_{1,t,0}$) および $1 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ の硫黄顆粒を添加することにより設定された汚れたボイラーガス中の残留二酸化硫黄含有率で得られたものである。測定点6-3は、臭素の添加なしで、つまり塩素のみにより最初に達成される $\text{Hg}_{m,e}$ 種の、湿式スクラバーの上流の汚れたボイラーガスの約 63 質量% の比率を示している。高塩素化液体廃棄物の燃焼と共に危険性廃棄物焼却施設に約 20 の運転試験に基づいたプラント特異的な曲線6-1は、 $\text{Hg}_{m,e}$ 種の比率 ($\text{Hg}_{m,e}/\text{Hg}_{t,0}$) がボイラー煙道ガス中で塩素含有率 $\text{C}_{1,t,0}$ の増大と共に低下することを示している。

【0037】

湿式スクラバーの上流の汚れたボイラーガス中で約 63 質量% の $\text{Hg}_{m,e}$ 種の比率 (x 軸としての $\text{C}_{1,t,0}$ 含有率を有する測定点6-3およびx軸としての $\text{Br}_{t,0}$ 含有率を有する測定点6-3') から出発し、次いで臭素化合物の増大量を 3 段階で添加した ($\text{C}_{1,t,0}$ 含有率の関数としての $\text{Hg}_{m,e}$ 種の比率のプロットから $\text{Br}_{t,0}$ の含有率の関数としてのプロットへの移行を示す矢印6-4を参照のこと)。ボイラーガス中の臭素含有率はここで最初の $0 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ (x軸として $\text{Br}_{t,0}$ を有する測定点6-3') から臭化水素水溶液または臭化ナトリウム水溶液の添加 (後燃焼室ルーフ14への注入、図1) により 3 段階で $50 \cdot 100$ および $120 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ へと増大させた (x軸としての $\text{Br}_{t,0}$ 含有率を有する測定点6-2)。この試験において湿式スクラバーの上流の汚れたボイラーガス中の $\text{Hg}_{m,e}$ 種の比率 ($\text{Hg}_{m,e}/\text{Hg}_{t,0}$) は 30 質量% へと低下した (約 63 質量% から出発)。

【0038】

この比較は危険性廃棄物焼却装置の例において、塩素化合物と比較して臭素化合物による水銀の酸化が明らかにより効果的であることを示している。塩素のみを使用してわずか 30% の $\text{Hg}_{m,e}$ 種の比率を達成するために、 $\text{C}_{1,t,0}$ 含有率は、塩素化曲線6-1によれば、 $4 \cdot 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ S, T, P, d b}$ に増加しなければならない。その代わりに

これを達成するためには臭素をわずか $120 \text{ mg/m}^3 \text{ S.T.P.d.b}$ 使用するのみである。従って臭素は塩素よりも約 2.5 倍有効であると思われる。Hg 塩素化曲線 6.5 (x 軸としての Br₂, % 含有率) は、この要因を考慮して完全に測定された Hg 塩素化曲線 6.1 に相応する (x 軸としての Cl₂, % 含有率)。同じことが発電所の煙道ガスにも該当しするが、ただしこの場合、プラント特異的な Hg 塩素化曲線および相応する Hg 臭素化曲線 6.5 は実質的により低いハロゲン含有率へとシフトする。

【0039】

例 5 :

図 7 および 8 は、バイエル社 (Uerdingen) の石炭燃焼発電所における水銀除去に対する臭素の影響を示すための試験を示している (図 9 を参照のこと)。石炭燃焼発電所では、Hg 酸化に対する臭素の影響を示すために、HgCl₂ 水溶液および NaBr 水溶液を燃焼室に添加することにより試験を実施している。発電所は、燃焼室内で約 1450 °C の温度を有する 2 つの並行したスラグータップ燃焼ボイラー 9.1, 9.1' を有している。スラグータップ燃焼ボイラー 9.1, 9.1' には石炭 9.2, 9.2' を充填する。それぞれの空気予熱器 9.3, 9.3' を介して新鮮空気 9.4, 9.4' はスラグータップ燃焼ボイラー 9.1, 9.1' に供給される。汚れたボイラーガス 9.5, 9.5' は静電集塵機 (ESP) 9.6, 9.6' を介して、共用の弱酸性 (pH = 5, 3) の煙道ガス脱硫システムとしての湿式スクラバー (FGD スクラバー) 9.7 に供給される。洗浄されたボイラー煙道ガス (クリーンガス) を次いで 2 つの並行する触媒脱硫装置 (SCR 脱硫装置) 9.8, 9.8' へと移送し、次いで 2 つの並行する触媒脱硫装置 (SCR 脱硫装置) 9.9, 9.9' をそれぞれのスラグータップ燃焼ボイラーの加熱炉に 100% 再循環させる。脱塵した汚れたボイラーガス中の Hg_{meas} および Hg_{true} の含有率は ESP 9.6 の下流の測定点 10.1 で連続的に測定した。

【0040】

硫黄は添加しなかった。ボイラー煙道ガス中の二酸化硫黄 1, 3, 10³ S.T.P.d.b の含有率は、燃焼した石炭自体の硫黄のみから生じたものである。ESP の下流、つまり湿式スクラバーの上流の脱塵した汚れたガス中の全水銀含有率は純粋な石炭燃焼 (瀝青炭) による開始時では 8 : 3.0 に平均してわずか $22.5 \mu\text{g/m}^3 \text{ S.T.P.d.b}$ (図 7, 曲線 7.1 を参照のこと) であり (全水銀含有率 Hg_{true})、かつ金属水銀の含有率は 8 : 3.0 に平均してわずか $8.8 \mu\text{g/m}^3 \text{ S.T.P.d.b}$ (図 7, 曲線 7.2 を参照のこと) であった (金属水銀含有率 Hg_{meas})。両方の曲線 7.1, 7.2 の 10 分サイクルのくぼみは ESP の規則的なラッピング (lapping) に基づいている; この結果として粉じん層を洗浄した直後に、ESP の下流の脱塵した汚れたボイラーガス中で高い含有率が生じた。9 : 1.5 に燃焼室への水銀の添加を開始し (HgCl₂ 水溶液として)、かつ 10 : 3.0 に次いで燃焼室への臭素の添加も開始した (NaBr 水溶液として)。曲線 7.3 (図 7, 右側の y 軸) は、水銀の添加に基づいたボイラー煙道ガス中の Hg_{true} 含有率における増加を示している。ほぼ 9 : 3.0 ~ 13 : 0.0 に間に、HgCl₂ の添加により誘発される ESP の上流の煙道ガス中の全水銀含有率における増加は少なくとも約 $220 \mu\text{g/m}^3 \text{ S.T.P.d.b}$ である (曲線 7.3, 右側の y 軸)。図 8 の曲線 8.1 は、NaBr 水溶液の添加により誘発されるボイラー煙道ガス中の Br₂ 含有率の増大を示している。10 : 3.0 に ESP の上流の煙道ガスの臭素含有率は、最初に少なくとも $75 \text{ mg/m}^3 \text{ S.T.P.d.b}$ 増大し、かつふたたび段階的に低下した。16 : 1.0 に臭素含有率において約 $43 \text{ mg/m}^3 \text{ S.T.P.d.b}$ の新たな増大が存在していた。フライアッシュをスラグータップ燃焼炉へ再循環させ、かつこうしてフライアッシュに吸着された水銀および臭素を再循環させるので、これらは添加量および煙道ガス体積流量 (約 110, 10³ m³ S.T.P.d.b) の結果として最小の増大である。従って ESP の上流の汚れたガスにおける実際の Hg および Br₂ 含有率は若干高い (スラグータップ燃焼炉と ESP との間のサイクル)。

【0041】

図 7 の曲線 7.1 および 7.2 (左側の y 軸) は、臭素化合物の添加によりどのように煙道ガ

10

20

30

40

50

ス中の水銀含有率が顕著に低下するかを示している。このことは第一に水銀イオン ($Hg_{t,0}$ と $Hg_{m,e,t}$ の違い) に該当し、これはその形成において臭素化合物の存在下に増大し、かつ明らかに再循環されたフライアッシュに吸着され、しかし第二になおさらに金属水銀に該当し、ESPの下流の脱塵した汚れたガス中の金属水銀の含有率は、水銀の添加にも関わらず、水銀を添加する前の、ほぼ最初の値に低減する。 $10:30$ から $13:00$ (Br 添加の終了) やおよびはるか後に $Hg_{m,e,t}$ の含有率は $10 \mu g/m^3$ S.T.P. で b を下回る。 $19:00$ に改めて臭素化ナトリウムの添加が終了する前に $Hg_{t,0}$ 含有率は著しく上昇する。さらに図8中の曲線8-2は臭素の添加による金属水銀種の比率における最初の段階的減少を示している ($10:30$ で約40質量%から約10質量%への減少)。類似の結果がほぼ $17:00$ 過ぎに水銀および臭素を改めて添加した際に $Hg_{m,e,t}$ 種の割合が $20:45$ には段階的に約5質量%まで減少したことにより示されている。 Hg 添加および増加した Hg 吸着の結果として、スラグータップ燃焼炉へ再循環されるESPフライアッシュにおける Hg 含有率は初期の約 $2 \sim 5 mg/kg$ から試験の過程で $5.5 mg/kg$ に増加した。

【図面の簡単な説明】

【図1】廃棄物焼却施設を示す図。

【図2】クリーンガス中の金属水銀 ($Hg_{m,e,t}$) の含有率とボイラー煙道ガス中の全臭素 ($Br_{t,0,t}$) の含有率のグラフを示す図。【図3】汚れたボイラーガス中の全水銀 ($Hg_{t,0,t}$) の含有率およびクリーンガス中の金属水銀 ($Hg_{m,e,t}$) の含有率のグラフを示す図。【図4】汚れたボイラーガス中の全臭素 ($Br_{t,0,t}$) の含有率およびクリーンガス中の金属水銀 ($Hg_{m,e,t}$) の含有率のグラフを示す図。【図5】ボイラーガス中の全水銀 ($Hg_{t,0,t}$) の臭素対水銀の質量比および水銀除去の割合のグラフを示す図。【図6】汚れたボイラーガス中の金属水銀と水銀イオンとの合計に対する金属水銀の質量比 ($Hg_{m,e,t} / Hg_{t,0,t}$) のグラフを示す図。【図7】脱塵した汚れたガス中の全水銀含有率 ($Hg_{t,0,t}$) および静電集塵機の下流の金属水銀 ($Hg_{m,e,t}$) の含有率および水銀の添加により上昇したボイラーガス中の全水銀含有率のグラフを示す図。【図8】静電集塵機の下流の脱塵した汚れたボイラーガス中の金属水銀および水銀イオンの合計 ($Hg_{t,0,t}$) に対する金属水銀 ($Hg_{m,e,t}$) の質量比のグラフを示す図。

【図9】2つのスラグーコック燃焼ボイラーを有する工業用発電所の略図を示す図。

【符号の説明】

- 1 バンカー、 2 クレーングラブ、 3 ロータリーキルン、 4 後燃焼室、 5 廃熱ボイラー、 6 クエンチ、 7 酸性回転噴霧スクラバー、 8 アルカリ性回転噴霧スクラバー、 9 静電ガスクリーンアップシステム、 10 吸い込みファン、 11 触媒脱窒装置、 12 スタック、 15 検査ハッチ、 16 測定点、 17 測定点、 91、91' スラグータップ燃焼ボイラー、 92、92' 石炭、 93、93' 空気予熱器、 94、94' 新鮮空気、 95、95' 汚れたボイラーガス、 96、96' 静電集塵機、 97 煙道ガス脱硫システム、 98、98' 触媒脱窒装置、 99、99' フライアッシュ、 100、100' スタック、 101 測定点

図 1

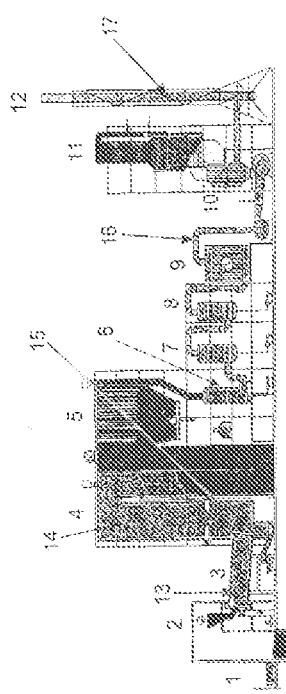


図 2

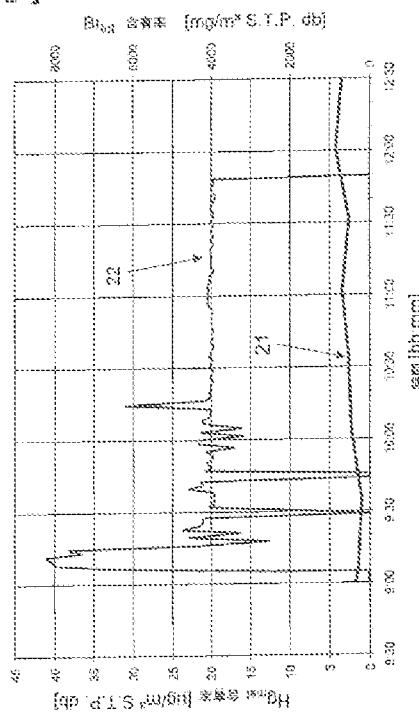


図 3

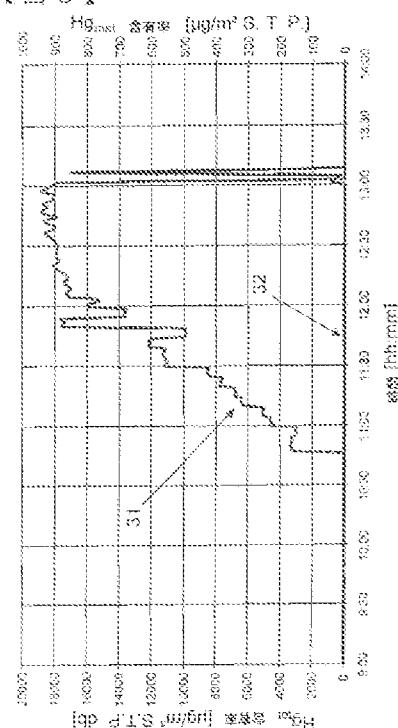
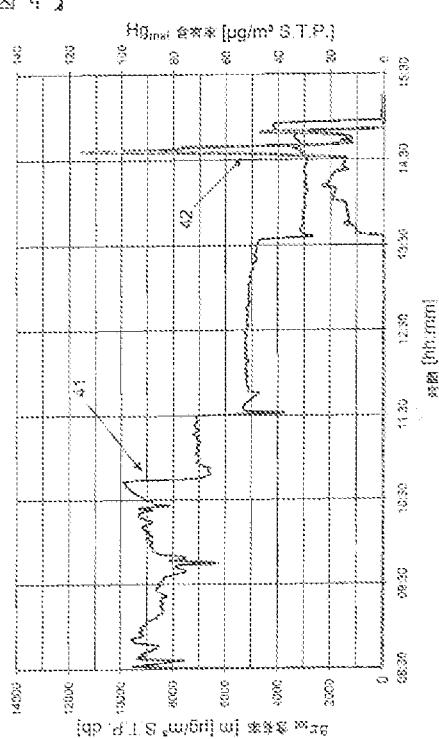
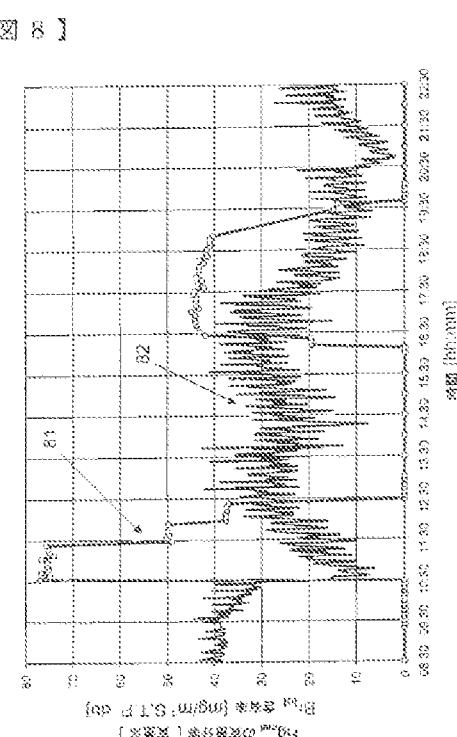
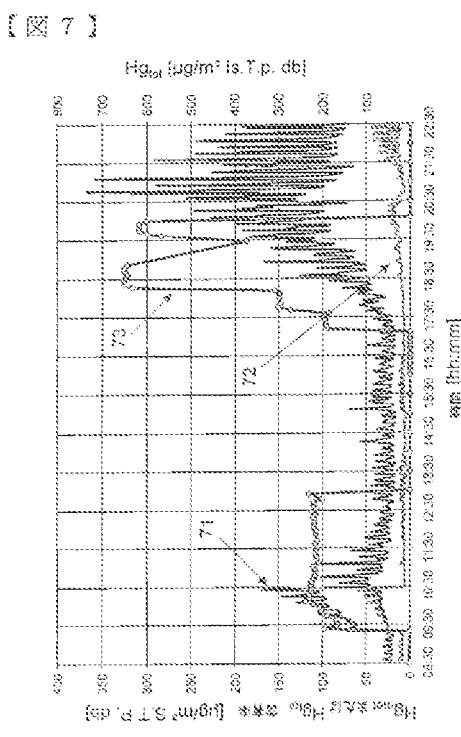
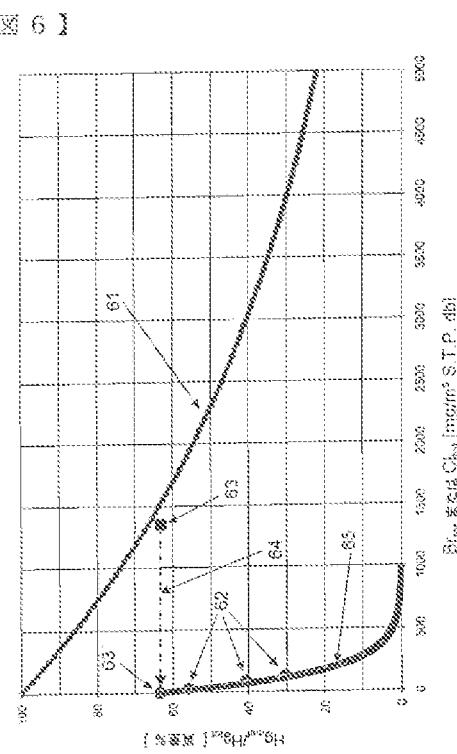
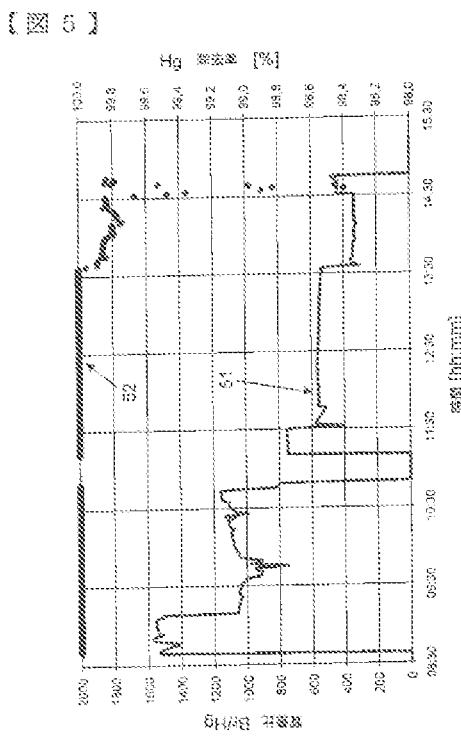
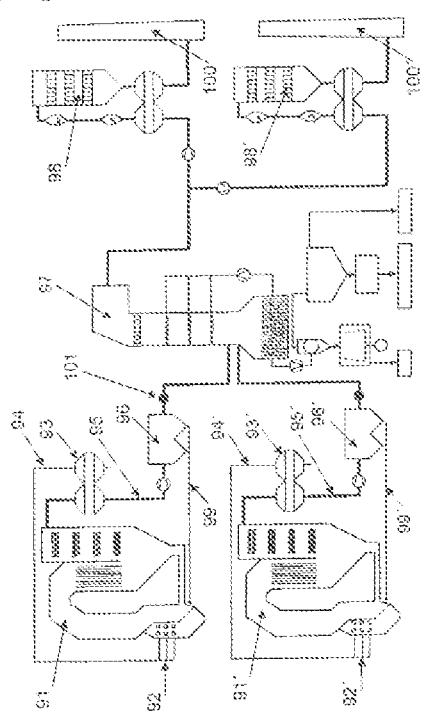


図 4





〔図9〕



フロントページの続き

(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・AINZEL
(72)発明者 ベルンハルト・フォステーン
　　ドイツ連邦共和国 ケルン レオポルトーグメリングシュトラーセ 80
(72)発明者 ヨアヒム・バイヤー
　　ドイツ連邦共和国 キュルテン オッファーマンスハイダーシュトラーセ 32
(72)発明者 テオドール・ゲルハルト・ボンクホーファー
　　ドイツ連邦共和国 エッセン ゾネンシャインスヴェーク 39ペー
(72)発明者 オラーフ・フレート
　　ドイツ連邦共和国 グラーフエンブロイヒ アム ハーゲルクロイツ 13 アー
(72)発明者 アンドレア・ヴィーラント
　　オーストリア国 マリア・ロヤッハ・ダッハベルク 7
(72)発明者 アンドレアス・ボーンチュ
　　ドイツ連邦共和国 グロースドゥブラウ モルシュヴィッツァー シュトラーセ 14
(72)発明者 リコ・カネフケ
　　ドイツ連邦共和国 グロースレーナ ノイマルクト 6
(72)発明者 エヴァ・シュタンダウ
　　ドイツ連邦共和国 ランゲンボーゲン シュトーレンヴェーク 17
(72)発明者 クラウス・ミュラー
　　ドイツ連邦共和国 キュルテン ツア アイヒェ 37
(72)発明者 ミヒャエル・ノルテ
　　ドイツ連邦共和国 ゴスラー ガルクハイトシュトラーセ 20
(72)発明者 ハインツ・ケーヴェ
　　ドイツ連邦共和国 インゲルハイム ゼルツタールシュトラーセ 155
F ターム(参考) 4B002 AA29 AC01 AC04 BA02 BA03 BA12 BA14 CA01 CA11 DA14
　　DA15 DA17 DA35 DA66 EA02 EA05 EA08 GA01 GA02 GB03
　　GB06
4D048 AA16 AB01 AC05
4C069 AA06 AA15 BB08A BB11A BD13A CA02 CA11 DA01